

УДК 538.935

Диффузия ионов в электролите под действием случайного тока

А. Н. Морозов, А. В. Скрипкин

Рассматривается диффузия ионов электролита вблизи электрода при наличии флуктуирующего тока через его поверхность. Показано, что плотность ионов вблизи электрода испытывает случайные изменения, имеющие характер фликкер-шума. Найдены статистические характеристики таких флуктуаций.

PACS: 05.40.Ca, 82.45.Gj

Ключевые слова: немарковский процесс, электролит, диффузия ионов.

Введение

Классическая теория кинетических процессов описывает их, как правило, с использованием дифференциальных уравнений (например, уравнения диффузии). Потоки переносимых величин при этом предполагаются пропорциональными их градиентам [1]. Однако для нестационарных процессов временная зависимость потока в некоторой точке пространства может выражаться через исследуемую физическую величину с помощью соответствующего интегрального оператора (это справедливо, в частности, для теплового потока через плоскую поверхность, температура которой меняется произвольно [2]). В том случае, если изменения величин содержат случайную составляющую, указанный интегральный оператор оказывается стохастическим. В большинстве случаев он не сводится к конечной системе дифференциальных уравнений, и, следовательно, для описания рассматриваемых процессов не применима хорошо разработанная теория стохастических дифференциальных систем [3]. В общем случае, описываемые явления потребуют использования теории немарковских процессов [4]. Немарковский характер кинетических процессов был исследован при описании броуновского движения частицы, учитывающее увлечение ею окружающих частиц среды [5], теплопроводности [6], диффузии [7] и т. д.

Настоящая работа посвящена описанию прохождения флуктуирующего тока через электролит с возможным осаждением вещества на электродах. Будет показано, что флуктуации тока приводят к

немарковскому характеру изменения объемной плотности заряда активного вещества у электродов. Отметим, что экспериментальное исследование флуктуаций напряжения на электролитических ячейках проведено в работе [8].

Постановка задачи

Рассмотрим электролит, заключенный в цилиндрическом объеме между двумя параллельными электродами (рис. 1). Объемная плотность заряда активных ионов ρ зависит, помимо времени, от координаты x (здесь $x=0$ — плоскость одного из электродов), т. е. $\rho = \rho(x, t)$. Плотность эту в дальнейшем будем считать относительно малой, что позволит пренебречь влиянием электрических полей ионов друг на друга. Это условие эквивалентно неравенству $r \gg r_D$, где r — среднее расстояние между ионами, r_D — дебаевский радиус.

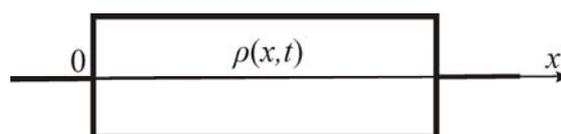


Рис. 1. Общая схема установки

Даже в отсутствие внешнего напряжения, приложенного к электродам, через их поверхность будет течь ток, связанный, например, с наличием броуновского движения ионов. При этом плотность заряда у электрода будет являться некоторой функцией времени: $\rho(0, t) = \rho_0(t)$. Обозначим через $j(t)$ плотность тока, текущего через поверхность электрода. Тогда для нее можно записать

$$j(t) = -D \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии ионов. С другой стороны, для плотности заряда в объеме электро-

Морозов Андрей Николаевич, профессор, зав. кафедрой.

Скрипкин Алексей Владимирович, доцент.

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана.

Россия, 105005, Москва, ул. 2-ая Бауманская, 5.

Тел.: (499) 263-67-35. E-mail: skripkin@bmstu.ru;

amor@mx.bmstu.ru

Статья поступила в редакцию 15 июня 2014 г.

© Морозов А. Н., Скрипкин А. В., 2014

лита справедливо уравнение диффузии, имеющее вид:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Принимая, что в начальный момент заряд был равномерно распределен в объеме электролита, для начального и граничного условий уравнения (2) получим

$$\rho(x, 0) = 0, \quad (3)$$

$$\rho(0, t) = \rho(t). \quad (4)$$

Решение системы уравнений (2)–(4) имеет вид [9]:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{x}{(t-\tau)^{3/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}\right] \rho_0(\tau) d\tau.$$

Определяя из последнего выражения производную $\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x}$, а затем проводя интегрирование по частям в полученной формуле, находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} &= \\ &= -\frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}\right] \frac{d\rho_0(\tau)}{d\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (5)$$

После подстановки соотношения (5) в уравнение (1), получим

$$j(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \frac{d\rho_0(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (6)$$

Соотношение (6) может быть обращено [10]. В этом случае для искомой функции $\rho_0(t)$ имеем

$$\rho_0(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} j(\tau) d\tau. \quad (7)$$

Таким образом, концентрация ионов у поверхности электрода описывается интегральным оператором (7), не сводимом в общем случае к дифференциальным уравнениям, и, следовательно, наличие случайных флуктуаций потока заряда через поверхность электрода (плотность тока) приводит к немарковскому характеру процесса диффузии ионов. Заметим, что уравнения, аналогичные соотношениям (6) и (7), возникают в задачах о теплопроводности и диффузии вблизи плоской поверхности [2, 11].

Статистические характеристики

Будем интересоваться в дальнейшем лишь флуктуирующей составляющей тока. Кроме того, будем полагать, что он полностью обусловлен броуновским движением ионов электролита. В этом случае функция $j(t)$ представляет собой белый шум, интенсивность v которого можно оценить с помощью выражения, следующего из известной формулы Найквиста [12],

$$v = \frac{\gamma k T}{V}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, γ и V — проводимость и объем электролита.

Пользуясь методом описания немарковских процессов, задаваемых линейными интегральными преобразованиями, разработанным в [13], для одномерной характеристической функции $g_1(\lambda; t)$ процесса $\rho_0(t)$ получим

$$g_1(\lambda; t) = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{v \lambda^2}{\pi D} \ln \frac{t}{\delta t}\right), \quad (9)$$

где δt — малый параметр, сопоставимый с временем хаотизации среды ($\delta t \approx r/u$, u — средняя скорость ионов электролита).

Для среднего значения $\langle \rho_0(t) \rangle$ и дисперсии $\langle \rho_0^2(t) \rangle$ из соотношения (9) находим

$$\langle \rho_0(t) \rangle = \left. \frac{\partial g_1(\lambda; t)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = 0, \quad (10)$$

$$\langle \rho_0^2(t) \rangle = -\left. \frac{\partial^2 g_1(\lambda; t)}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} = \frac{v \lambda^2}{\pi D} \ln \frac{t}{\delta t}. \quad (11)$$

Выражение (11) показывает, что дисперсия флуктуации плотности заряженных частиц у поверхности электрода медленно (логарифмически) растет с течением времени, а поэтому в реальных экспериментах (проводимых после относительно большого промежутка времени с момента их начала) изменение дисперсии $\langle \rho_0^2(t) \rangle$ практически не наблюдается.

Для определения спектральной плотности $G_{\rho_0}(\omega)$ мощности установившихся флуктуаций процесса $\rho_0(t)$ проведем преобразование Лапласа выражения (7). Пользуясь тем, что $G_{\rho_0}(\omega) = |\hat{\rho}_0(i\omega)|^2$, а также имея в виду, что спек-

тральная плотность мощности белого шума равна его интенсивности, находим

$$G_{\rho_0}(\omega) = \frac{\nu}{\pi D \omega} = \frac{\gamma k T}{\pi D V \omega}.$$

Таким образом, при наличии теплового токового шума объемная плотность заряда у электродов испытывает флуктуации, спектр мощности которых обратно пропорционален частоте. Другими словами, плотность заряда испытывает случайные изменения, свойственные фликкер-шуму [14, 15]. Так как флуктуации снимаемого с электродов напряжения и флуктуации заряда у их поверхности имеют аналогичный характер, то указанное напряжение также будет испытывать флуктуации типа фликкер-шум. Заметим, что размах флуктуаций растет с ростом температуры и проводимости электролита.

Заключение

Рассмотренная модель протекания тока через электролит показывает, что наличие его тепловых флуктуаций приводит к появлению эрмитовых свойств среды и немарковскому характеру флуктуаций описывающих задачу величин. Таким образом, кинетические явления, связанные с переносом заряда, требуют для более полного описания применения теории немарковских процессов.

Марковская же их теория оказывается в этом случае лишь первым приближением.

Литература

1. Глаголев К. В., Морозов А. Н. Физическая термодинамика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. — М.: Наука, 1986.
3. Пугачев В. С., Сеницын И. Н. Стохастические дифференциальные системы. — М.: Наука, 1990.
4. Морозов А. Н. Необратимые процессы и броуновское движение. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1997.
5. Morozov A. N., Skripkin A. V. // Physics Letters A. 2011. V. 375. P. 4113.
6. Морозов А. Н., Скрипкин А. В. // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. № 6. С. 1121.
7. Морозов А. Н., Скрипкин А. В. // Известия вузов. Физика. 2010. № 11. С. 55.
8. Морозов А. Н. // Вестник МГТУ. Сер. Естественные науки. 2013. № 3. С. 52.
9. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. — М.: Наука, 1977.
10. Волterra В. Теория функционалов, интегральных и интегро-дифференциальных уравнений. — М.: Наука, 1982.
11. Морозов А. Н., Скрипкин А. В. // Вестник МГТУ. Сер. Естественные науки. 2006. № 3. С. 62.
12. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
13. Морозов А. Н. // Вестник МГТУ, Естественные науки. 2004. № 3. С. 47.
14. Dutta P., Horn P. M. // Reviews of Modern Physics. 1981. V. 53. P. 497.
15. Keshner M. S. // Proceedings of the IEEE. 1982. V. 70. P. 212.

Diffusion of ions in the electrolyte under the influence of random current

A. N. Morozov and A. V. Skripkin

Bauman Moscow State Technical University
5 2-nd Baumanskaya str., 105005, Moscow, Russia
E-mail: skripkin@bmstu.ru

Received June 15, 2014

Diffusion of electrolyte ions near the electrode in the presence of a fluctuating current through the surface is considered. It is shown that the density of ions near the electrode undergoes random changes in the kind of flicker noise. Statistical characteristics of such fluctuations are found.

PACS: 05.40.Ca, 44.40.+a

Keywords: non-Markov process, electrolyte, ions diffusion.

References

1. K. V. Glagolev and A. N. Morozov, *Physical Thermodynamics* (Bauman MGTU, Moscow, 2007) [in Russian].
2. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Hydrodynamics* (Nauka, Moscow, 1986) [in Russian].
3. V. S. Pugachev and I. N. Sinityn, *Stochastic Differential Systems* (Nauka, Moscow, 1990) [in Russian].
4. A. N. Morozov, *Irreversible Processes and Brownian Motion* (Bauman MGTU, Moscow, 1997) [in Russian].
5. A. N. Morozov and A. V. Skripkin, *Physics Letters A* **375**, 4113 (2011).
6. A. N. Morozov and A. V. Skripkin, *Inzhnerno-Fizicheskii Zhurnal* **84**, 1121 (2011).
7. A. N. Morozov and A. V. Skripkin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fizika*, No. 11, 55 (2010).
8. A. N. Morozov, *Vestnik MGTU. Ser. Estestv. Nauki*, No. 3, 52 (2013).
9. A. N. Tikhonov and A. A. Samarsky, *Equations of Mathematical Physics* (Nauka, Moscow, 1977) [in Russian].
10. V. Volterra, *Theory of Functionals* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
11. A. N. Morozov and A. V. Skripkin, *Vestnik MGTU. Ser. Estestv. Nauki*, No. 3, 62 (2006).
12. M. Buringham, *Noises in Electron Devices* (Mir, Moscow, 1986) [translated from English].
13. A. N. Morozov, *Vestnik MGTU. Ser. Estestv. Nauki*, No. 3, 47 (2004).
14. P. Dutta and P. M. Horn, *Reviews of Modern Physics* **53**, 497 (1981).
15. M. S. Keshner, *Proceedings of the IEEE* **70**, 212 (1982).